

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-062844

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl. G03F 7/039
 G03F 3/10
 G03F 7/00
 G03F 7/004
 G03F 7/022
 H01L 21/027

(21)Application number : 06-193356

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1994

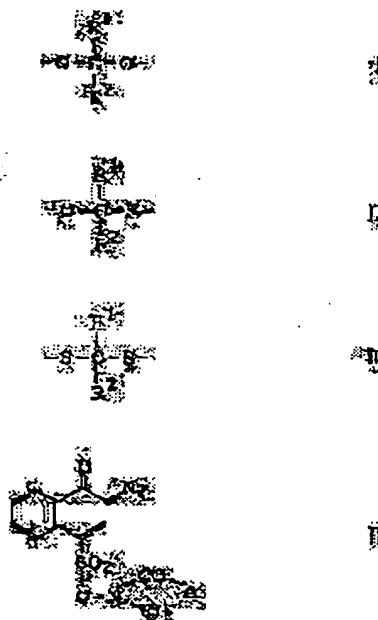
(72)Inventor : KONDO SHUNICHI
 SATO HIRONORI
 ABE YUKIO

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive photosensitive compsn. having high photosensitivity and usable under light in a wide wavelength range by incorporating a specified three-dimensionally crosslinked resin and a compd. which is decomposed by irradiation with active light or radiation to generate an acid.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. contains a three-dimensionally crosslinked resin (a) having at least one of units represented by formulae I-III as structural units decomposable by an acid and a compd. (b) which is decomposed by irradiation with active light or radiation to generate an acid. In the formulae I-III, each of R1 and R2 is H, alkyl, alkoxy, aryl or aryloxy. The compd. (b) is an o-naphthoquinonediazido compd. represented by formula IV (where A is a divalent optionally subst. aliphatic residue or a divalent optionally subst. arom. residue).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Pat nt numb r]

[Date of registration]

[Number of ppeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-62844

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 . F	7/039	5 0 1		
	3/10		B	
	7/00	5 0 3		
	7/004	5 0 3		

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-193358

(22) 出願日 平成6年(1994)8月17日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 近藤 俊一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 裕紀

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 安部 幸雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【目的】 高い感光性を有し、かつ広範囲の波長光での使用が可能であり、露光部と未露光部との溶解性の差が大きく、現像ラチチュードが高く、画像部(未露光部)の皮膜性が高く、インク、溶剤等への耐性が高いポジ型感光性組成物を提供することにある。

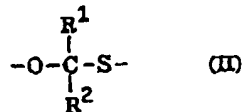
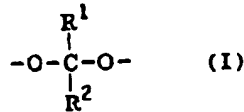
【構成】 少なくとも(a)酸により分解可能な-O-C-O-、-O-C-S-及び-S-C-S-の少なくとも1つの構造単位を有する3次元架橋樹脂と、(b)活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物とを含有する。

(2)

2

【特許請求の範囲】

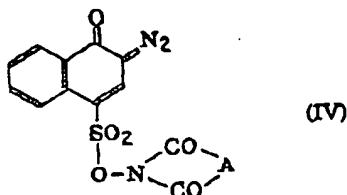
【請求項1】 少なくとも(a)酸により分解可能な下記構造単位(I)、(II)及び(III)の少なくとも1つを有する3次元架橋樹脂と、(b)活性光線また*



式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を表す。

【請求項2】 該成分(b)の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物が、下記一般式(IV)で表されるオナフトキノンジアジド化合物であることを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

【化2】



式中、Aは2価の置換もしくは未置換の脂肪族残基、2価の置換もしくは未置換の芳香族残基を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

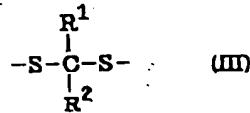
【産業上の利用分野】 本発明は、平版印刷版、多色印刷の校正刷り、オーバーヘッドプロジェクター用図面、更には半導体素子の集積回路を製造する際に微細なレジストパターンを形成することが可能なポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 平版印刷版の用途において、活性光線により可溶化する、いわゆるポジティブに作用する感光性物質としては、従来オルトキノンジアジド化合物が知られており、実際平版印刷版等に広く利用されてきた。このようなオルトキノンジアジド化合物は、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,772,972号、同第2,859,112号、同第2,907,865号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,048,120号、同第3,048,121号、同第3,048,122号、同第3,050

本は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



46,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記載されている。これらのオルトキノンジアジド化合物は、活性光線の照射により分解を起こして5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となることを利用したものであるが、いずれも十分な感度を示すものではなかった。これは、オルトキノンジアジド化合物を、光化学的に増感するのが困難であり、本質的にその量子収率が1を越えないことに起因する。

【0003】 また、これらの化合物を用いた平版印刷版等は、通常、プリンター等でパターン状に露光し、アルカリ現像液あるいは溶剤で露光部を除去することにより作製されるが、現像液、溶剤の濃度、温度、現像時間の影響を受け易く、感度に変化する(現像ラチチュード)等の問題があった。また、感光波長が固定されるため、光源適性は乏しく、白灯安全性付与等が困難であり、更にDeep UV領域での吸収が大きいため、低波長光使用によるフォトレジストの解像力向上を目的とした用途には適さない。これらの欠点を克服するために、例えば特公昭52-4012号、米国特許第4,307,173号などの各公報及び明細書に記載の方法が試みられているが、いずれも不十分な改良に留まっている。最近、オルトキノンジアジド化合物に替わる新規ポジ型感光性材料の開発を目的として、いくつかの提案がなされている。その一つとして、例えば特公昭56-2696号公報に記載されているオルトカルピノールエステル基を有するポリマー化合物を挙げることができるが、この場合においても十分な感度が得られなかった。

【0004】 一方、半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法として、フォトレジストを利用する方法が一般に行われているが、半導体素子等は高密度、高集積であるため、フォトレジストには高解像度および高ドライエッチング性を有することが必要になる。そのためにフォトレジストの主流もネガ型より、ポジ型に移り、その中でも、特

に感度、解像力、ドライエッチング適性に優れていることから、例えば、ジャー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁(1976年)に記載されているノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトリソグが現在広く使用されている。しかしながら、近年、電子機器の多様化、高密度化が急速な勢いで進み、それに伴う高密度ならびに高集積化をはかるパターンの微細化が強く要請されている。これらの要求に対し、従来のキノンジアジド感光物に、アルカリ可溶性を付与したポリシロキサンまたはポリシルメチレン等のシリコンポリマーを組み合わせた感光物、例えば特開昭61-256347号、同61-144639号、同62-159141号、同62-191849号、同62-220949号、同62-229136号、同63-90534号、同63-91654号等の各公報に記載の感光性組成物が開示されている。また、特開昭62-136638号にポリシロキサン/カーボネートのブロック共重合体に有効量のオニウム塩を組み合わせた感光性組成物も開示されているが、いずれもアルカリ可溶性のシリコンポリマーの製造が困難であり、経時安定性も十分ではなかった。

【0005】また、最近従来のキノンジアジドに代わるポジ型の感光材料として、光により酸を発生する化合物および酸により加水分解等を生じ、アルカリ水に対する溶解度に変化する化合物、必要に応じてバインダー樹脂等を含有する組成物が報告されている。例えば露光で発生した酸により、特定の低分子量または高分子量のアセタールおよびヒドロキシルまたはアミン成分として芳香族化合物を含有するO、N-アセタール(米国特許第3,779,778号)およびオルトエステルおよびアミドアセタール(西ドイツ国特許公開公報第2610842号)を分解してポジ画像を形成させる方法を挙げることができる。この様な化学増幅型ポジ組成物としては、例えば特開昭64-33546号、同48-89003号、同51-120714号、同53-133429号、同55-126236号、同53-133428号、同55-12995号、同57-31674号、同57-31675号、同57-37347号、同62-215947号、特開平1-106040号、同1-106041号公報に記載されている組成物をあげることができる。

【0006】しかし、これらの組成物はいずれも感度が低いか、未露光部と露光部の溶解度の差が小さいため、現像処理条件のバラツキの影響を受け易いか、あるいはポジ画像のパターンの形状に問題があり、実用に供されるまでには至っていない。また酸分解性化合物として、エノールエーテル基を含有した化合物を用い、露光により発生した酸でエノールエーテル部分を加水分解し、同

様の方法でポジ画像が形成できることは、特公昭62-45971号公報に記載されている。また酸分解性化合物としてアセタール構造、チオアセタール構造を有する化合物を用いて同様の方法によりポジ画像を形成する方法は、上記特許のほかに、特開昭53-133429号、特開昭63-10153号、特開昭63-241540号、特開昭63-287950号、特開昭62-215947号、特開昭64-57258号、特開平1-106040号、特開平1-106041号、特開平2-118645号に開示されている。しかし、これらの酸分解性化合物は、いずれも低分子化合物、あるいは主鎖または側鎖にアセタール構造を有する線状高分子化合物であるため、未露光部と露光部の溶解度の差が小さく、限られた条件でしか鮮明なポジ画像を得ることができなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するための新規なポジ型感光性組成物を供することにある。即ち、高い感光性を有し、かつ広範囲の波長光での使用が可能である新規なポジ型感光性組成物を提供することにある。更なる本発明の目的は、露光部と未露光部との溶解性の差が大きく、現像ラチチュードの高いポジ型感光性組成物を提供することにある。更なる本発明の目的は、画像部(未露光部)の皮膜性が高く、インク、溶剤等への耐性が高いポジ型感光性組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく、オルトキノンジアジドに替わる新規なポジ型感光性組成物の探索を行った結果、例えば、2個以上のビニルエーテル基等のエノールエーテル基を含有する化合物と、例えばカルボキシル基が含まれているアクリル樹脂等の酸基を有する線状高分子とを溶媒で希釈調整し、支持体上に塗布乾燥した場合、乾燥熱で上記成分が効果的に熱架橋し3次元架橋樹脂となり、アルカリ水溶液、溶剤等に不溶となること、更にこの3次元架橋樹脂の熱架橋部は、光により分解して酸を発生する化合物

(以下、光酸発生剤と言う場合がある。)から生じる酸の存在下で効率よく加水分解して、可溶化することを見だし、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、下記(1)～(2)の構成により達成することができる。

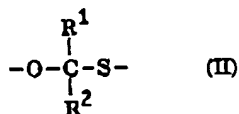
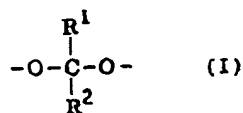
(1) (a) 酸により分解可能な下記構造単位(I)、(II)、及び(III)の少なくとも1つを有する3次元架橋樹脂と、(b) 活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0009】

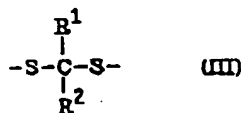
【化3】

(4)

5



6

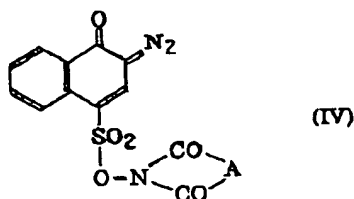


【0010】式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を表す。

(2) 該成分 (b) の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物が、下記一般式 (IV) で表されるオーナフトキノンジアジド化合物であることを特徴とする前記 (1) 記載のポジ型感光性組成物。

【0011】

【化4】



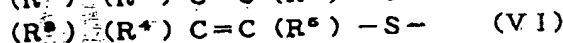
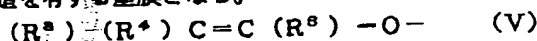
【0012】式中、Aは2価の置換もしくは未置換の脂肪族残基、2価の置換もしくは未置換の芳香族残基を示す。

【0013】従来の化学増幅型ポジ系感光性組成物に使用されている、酸により分解されアルカリ現像液に対して溶解性の変化する化合物は、いずれも低分子化合物、あるいは主鎖および側鎖に酸分解性基（アセタールおよびチオアセタール基等）を有する線状高分子であり、未露光部と露光部の溶解性の差を出すのに限界があり、現像条件の広い範囲で良好なポジ画像を得ることは難しい。これに対して、本発明のポジ型感光性組成物は、未露光部が架橋構造の3次元架橋樹脂であるため、アルカリ現像液に不溶となり、広い現像ラチチュードを有する。また、本発明のポジ型感光性組成物は、3次元に架橋している樹脂を含有していることから、溶剤にも不溶となり、インクおよび印刷汚れ発生時に使用するプレートクリーナー等の処理薬品に対する耐性が高い。更に本発明は、紫外線、可視光線、電子線またはX線に対し高い感光性を示し、かつ広い現像条件で鮮明なポジ画像の形成が可能な感光性樹脂に関する。更に、光により分解して酸を発生する化合物が、前記式 (IV) で示される化合物であると、広範囲の波長光を吸収し易く酸の発生を促進し、良好な結果が得られる。

【0014】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は上記 (a) および (b) の成分を含有するポジ型感光性組成物であるが、成分 (a) が酸分解可能なアセ

タール、チオアセタール構造を有する3次元架橋樹脂であることに第一の特徴がある。Al板やPET等の支持体上に、均一に薄膜状態の3次元架橋樹脂を作る方法として、(ア) 一般式 (V) で示されるエノールエーテル基および/または一般式 (VI) で示されるエノールチオエーテル基を少なくとも2個以上有する化合物と、

(イ) 酸基を有する線状高分子とを、溶剤に溶かし、支持体上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。乾燥時にかかる熱により成分 (ア) と成分 (イ) が架橋反応をおこし、アルカリ水、溶剤等に不溶の3次元架橋構造を有する塗膜となる。



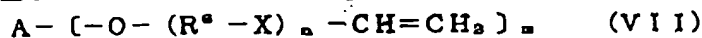
式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。また、それらの内の2つが結合して飽和またはオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。ここで、前記式 (I) ~ (III) の R^1 及び R^2 は、 $-\text{CH} (\text{R}^3) (\text{R}^4)$ 、又は R^5 を示す。

【0015】まず、上記成分 (ア) のエノールエーテル基およびエノールチオエーテル基を含有する化合物について説明する。一般式 (V) のエノールエーテル基および一般式 (VI) のエノールチオエーテル基において、 R^3 、 R^4 及び R^5 がアリール基の場合、一般に4~20個の炭素原子（例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等）を有し、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノアシル基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、スルホニル基、シアノ基またはハロゲン原子により置換されてもよい。 R^3 、 R^4 及び R^5 がアルキル基を表す場合には、好ましくは炭素数1~20の飽和または不飽和の直鎖、分岐または脂環のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基等）を示し、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基により置換されていてもよい。また、 R^3 、 R^4 及び R^5 のいずれか2つが結合してシクロアルキル基またはシクロアルケニル基を形成する場合には通常3~8、好ましくは5または6個の環員を表す。本発明において、一般式 (V) および (VI) で示されるエノールエーテル基又はエノールチオエーテル基のうち、好

7

ましいのは、 R^3 、 R^4 及び R^5 がすべて水素であるビニルエーテル基またはビニルチオエーテル基、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうちひとつがメチル基、もしくはエチル基で、残りが水素原子であるエノールエーテルまたはエノールチオエーテル基、更に好ましいものは R^3 、 R^4 及び R^5 がすべて水素であるビニルエーテル基またはビニルチオエーテル基である。

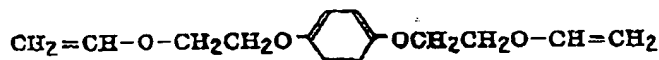
【0016】本発明では2つ以上のエノールエーテル基*



ここで、Aはm価のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を、Bは $-CO-O-$ 、 $-NHCOO-$ または $-NHCONH-$ を、 R^6 は炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキレン基を、Xは酸素原子または硫黄原子を示す。nは0または1~10の整数、mは2~6の整数を示す。一般式(VII)、(VIII)で示される化合物は例えば、Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 179 (4237), 321 (1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールまたは多価フェノールとアセチレンとの反応、または多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応に準じて合成することができる。

【0017】一般式(VII)で示されるエノールエーテル化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエー

(VII-1)



【0019】

【化6】

8

*またはエノールチオエーテル基を含有する種々の化合物を使用することができるが、これらは大気圧下で60℃以上の沸点を有する化合物であることが好ましい。成分(A)の好ましい化合物としては、下記一般式(VII)または(VIII)で示されるエノールエーテル化合物またはエノールチオエーテル含有化合物を挙げることができる。

※テル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジブレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、1, 2-ジ(ビニルエーテルメトキシ)ベンゼン、1, 2-ジ(ジビニルエーテルメトキシ)ベンゼン、1, 2-ジ(ビニルエーテルエトキシ)ベンゼン、並びに以下の一般式(VII-1)~(VII-41)で示される化合物をあげることができるがこれに限定されるものではない。

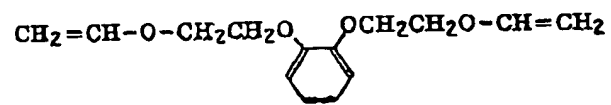
【0018】

【化5】

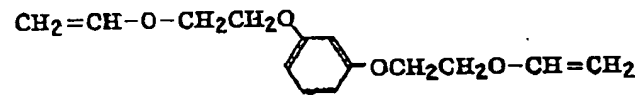
9

10

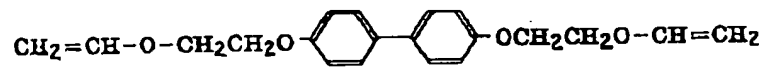
(VII-2)



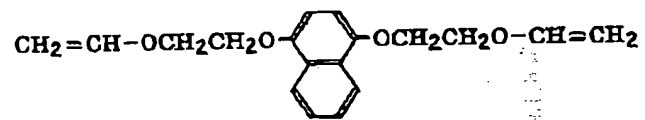
(VII-3)



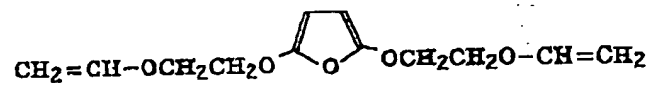
(VII-4)



(VII-5)



(VII-6)

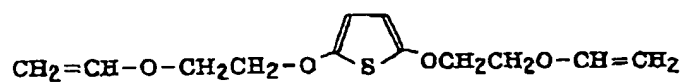


【0020】

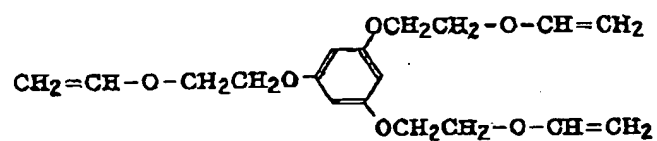
30 【化7】

(7)

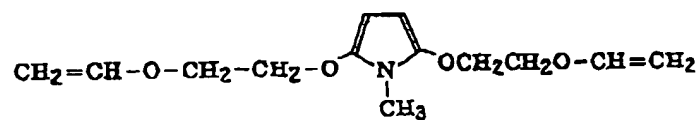
12

11
(VII-7)

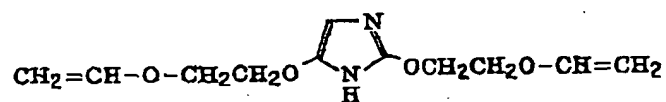
(VII-8)



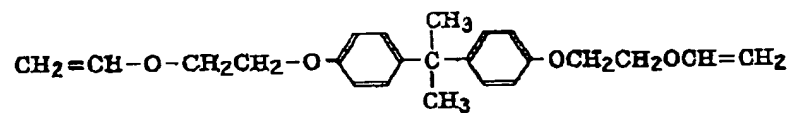
(VII-9)



(VII-10)



(VII-11)

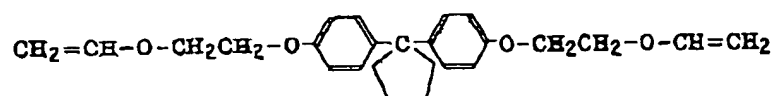


【0021】

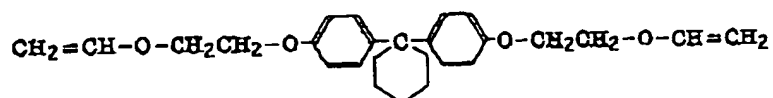
【化8】

13
(VII-12)

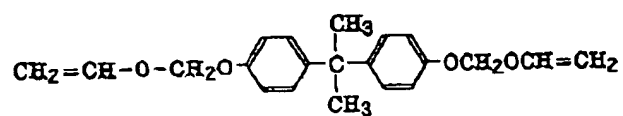
14



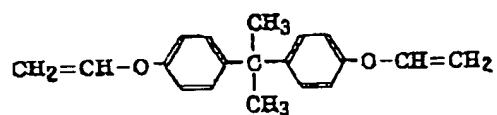
(VII-13)



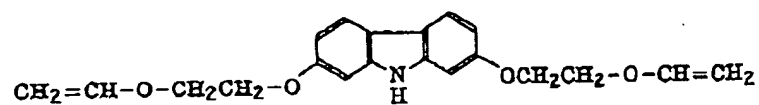
(VII-14)



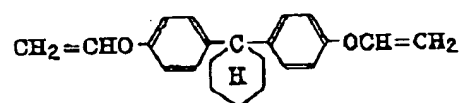
(VII-15)



(VII-16)



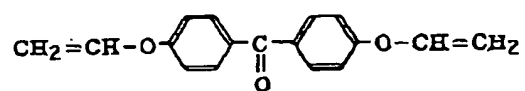
(VII-17)



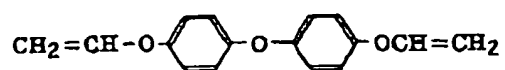
【0022】

【化9】

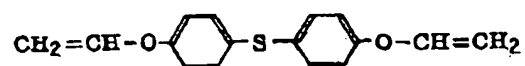
(VII-18)



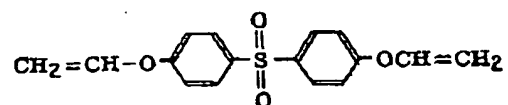
(VII-19)



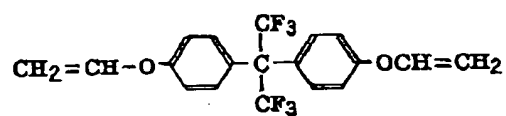
(VII-20)



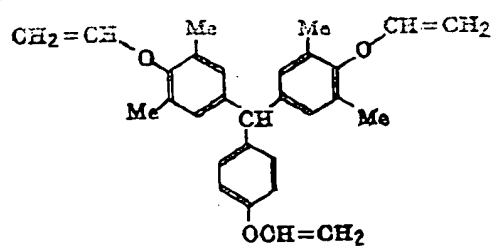
(VII-21)



(VII-22)



(VII-23)



【0023】

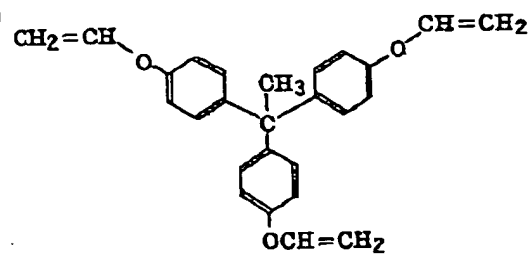
【化10】

(10)

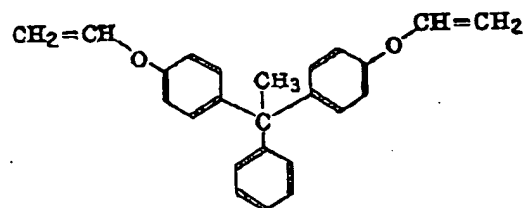
18

17

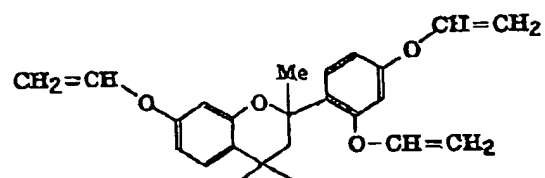
(VII-24)



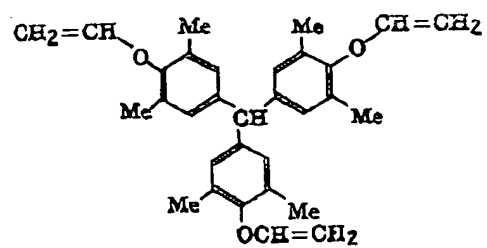
(VII-25)



(VII-26)



(VII-27)

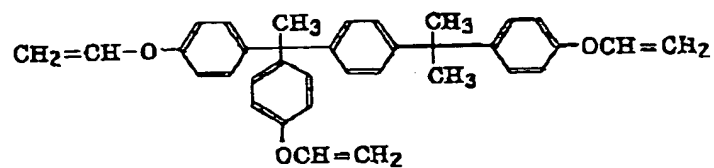


【0024】

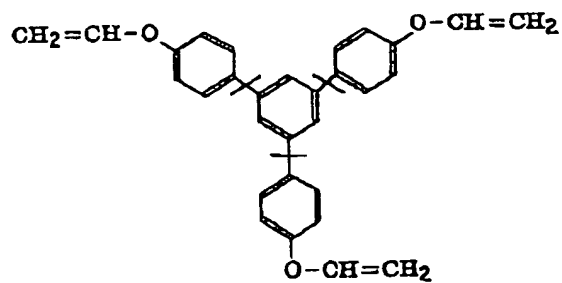
【化11】

19
(VII-28)

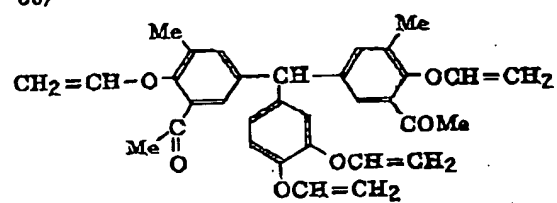
20



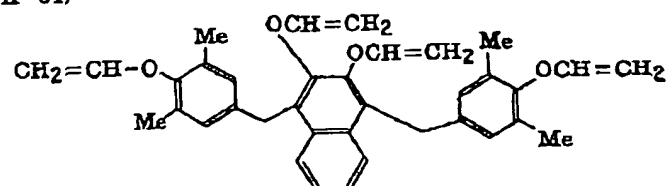
(VII-29)



(VII-30)



(VII-31)



[0025]

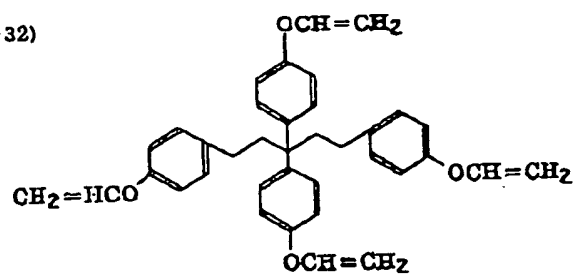
[化12]

(12)

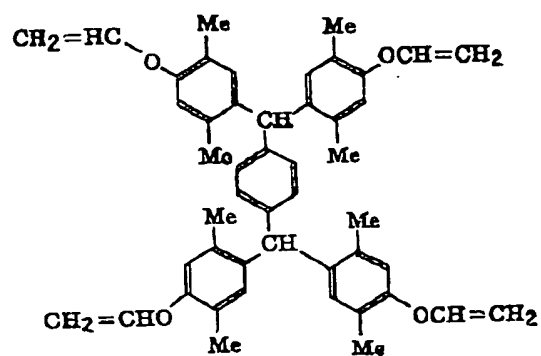
22

21

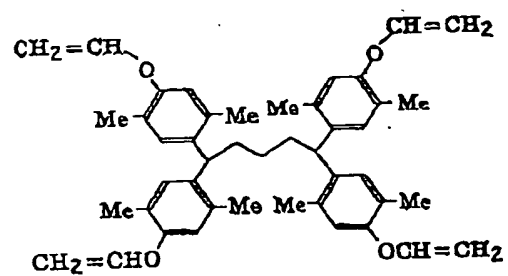
(VII-32)



(VII-33)



(VII-34)



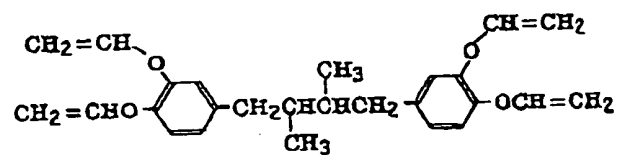
【化 1 3】

【0026】

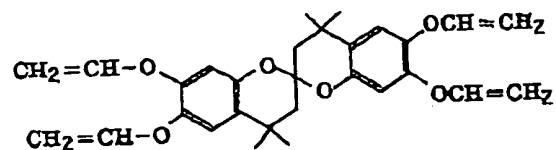
23

24

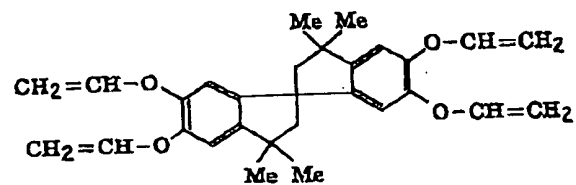
(VII-35)



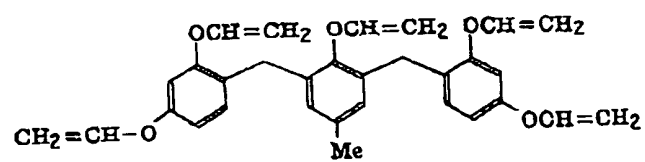
(VII-36)



(VII-37)



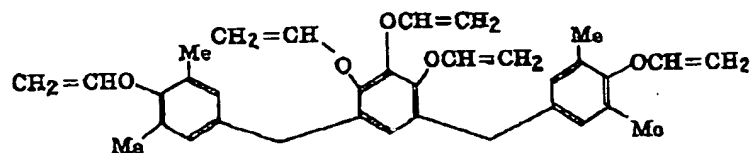
(VII-38)



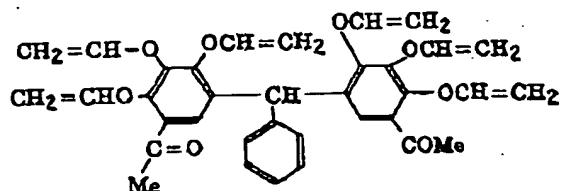
【化14】

【0027】

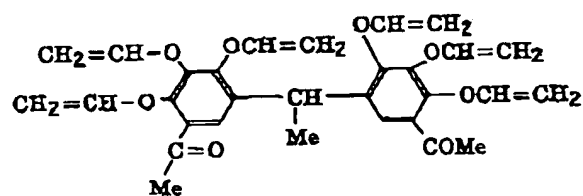
25
(VII-39)



(VII-40)



(VII-41)



【0028】一般式(VII)で示されるエノールチオエーテル化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルチオエーテル、トリエチレングリコールジビニルチオエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルチオエーテル、テトラメチレングリコールジビニルチオエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルチオエーテル、トリメチロールプロパントリビニルチオエーテル、トリメチロールエタントリビニルチオエーテル、ヘキサジオールジビニルチオエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルチオエーテル、テトラエチレングリコールジビニルチオエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルチオエーテル、ソルビトールテトラビニルチオエーテル、ソルビトールペンタビニルチオエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルチオエーテル、トリエ

チレングリコールジエチレンビニルチオエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルチオエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルチオエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルチオエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルチオエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルチオエーテル、1,2-ジ(ビニルチオエーテルメトキシ)ベンゼン、1,2-ジ(ジビニルチオエーテルメトキシ)ベンゼン、1,2-ジ(ビニルチオエーテルエトキシ)ベンゼン、並びに以下の一般式(VII-42)~(VII-56)で示される化合物をあげることができるがこれに限定されるものではない。

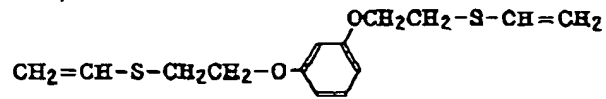
【0029】

【化15】

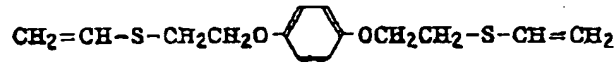
27

28

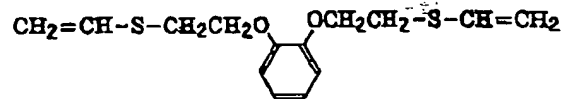
(VII-42)



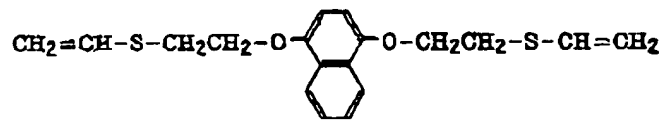
(VII-43)



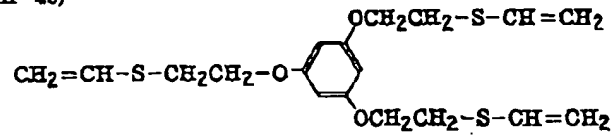
(VII-44)



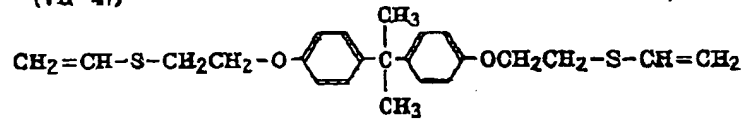
(VII-45)



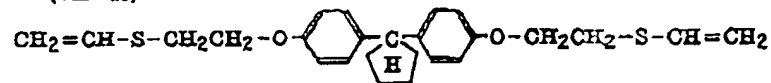
(VII-46)



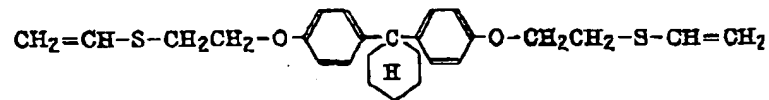
(VII-47)



(VII-48)



(VII-49)



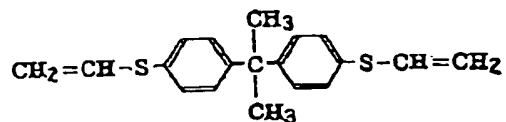
【0030】

【化16】

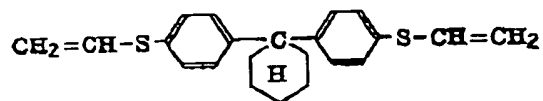
29

30

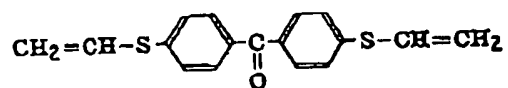
(VII-50)



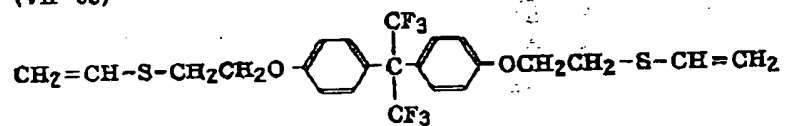
(VII-51)



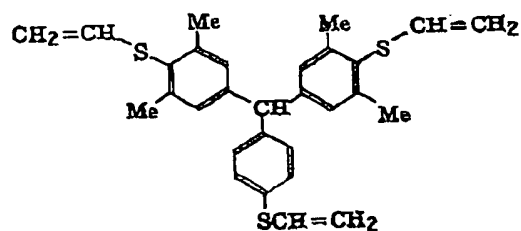
(VII-52)



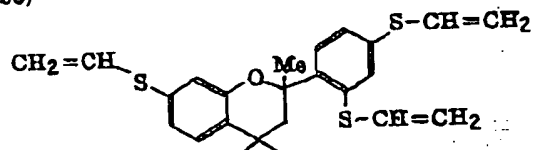
(VII-53)



(VII-54)

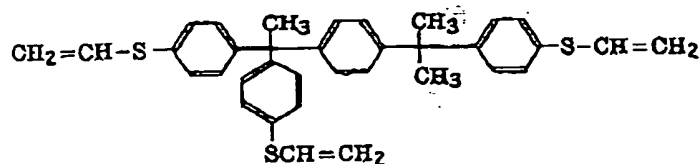


(VII-55)

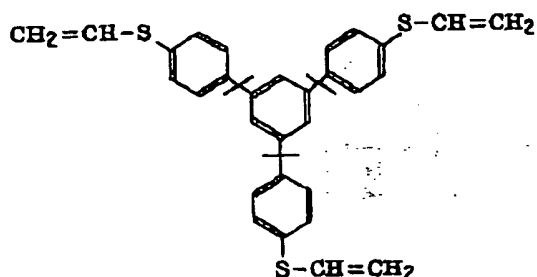


【0031】

【化17】

31
(VII-56)

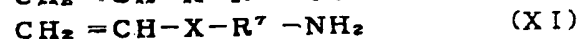
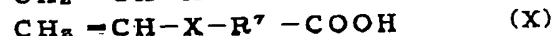
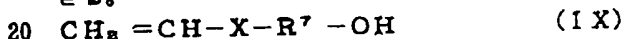
(VII-57)



【0032】一方、一般式(VIII) (B=CO-O-
ーの場合)で示される化合物は多価カルボン酸とハロゲ
ン化アルキルビニルエーテル、または多価カルボン酸と
ハロゲン化アルキルチオビニルエーテルとの反応により
製造することができる。具体的にはテレフタル酸ジエチ
レンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエー
テル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸
ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピ
レンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニル
エーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル
酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレン
ビニルエーテル、テレフタル酸ジエチレンビニルチオエ
テル、フタル酸ジエチレンビニルチオエーテル、イソフ
タル酸ジエチレンビニルチオエーテル、フタル酸ジプロ
ピレンビニルチオエーテル、テレフタル酸ジプロピレン
ビニルチオエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニル
チオエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルチオエー
テル、フマル酸ジエチレンビニルチオエーテル、イタコ
ン酸ジエチレンビニルチオエーテル等を挙げることができ
るが、これらに限定されるものではない。

【0033】更に本発明において好適に用いられるビ
ニルエーテル基又はビニルチオエーテル基含有化合物とし
ては、下記一般式(IX)、(X)または(XI)等で
示される活性水素を有するビニルエーテル化合物または
ビニルチオエーテル化合物と、イソシアナート基を有す
る化合物との反応により合成されるビニルエーテル基ま
たはビニルチオエーテル基含有化合物を挙げることがで

きる。



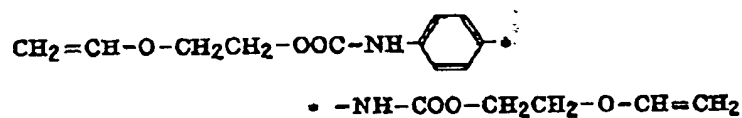
ここでR⁷は炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキ
レン基を示す。またXは酸素原子または硫黄原子を示
す。イソシアナート基を含有する化合物としては、例え
ば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に
記載の化合物を用いることができる。具体的には、トリ
フェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタン
ジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4
-トリレンジイソシアナートの2量体、ナフタレン-
1,5-ジイソシアナート、O-トリレンジイソシア
ナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキ
サメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート
型、トリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパ
ンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との
付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプ
ロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等
を挙げることができる。上記イソシアナート基含有化合
物と、活性水素含有ビニルエーテル基又はビニルチオエ
ーテル基含有化合物とを反応させることにより、末端に
ビニルエーテル基またはビニルチオエーテル基を持つ種
々の化合物ができる。このような化合物の例を以下に列
挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

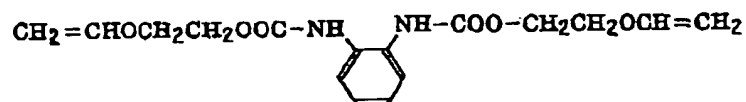
【化18】

33
(IX-1)

34



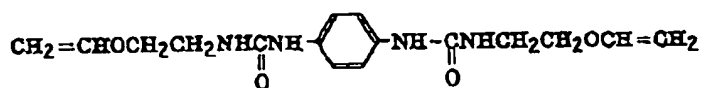
(IX-2)



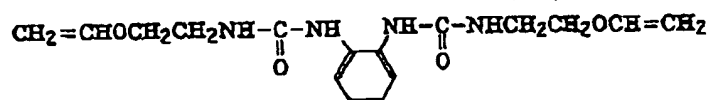
【0035】

* * 【化19】

(IX-3)



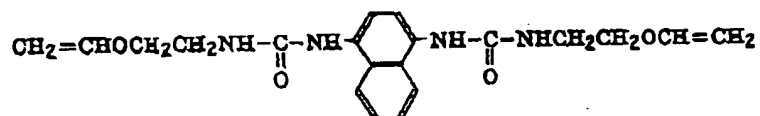
(IX-4)



(IX-5)



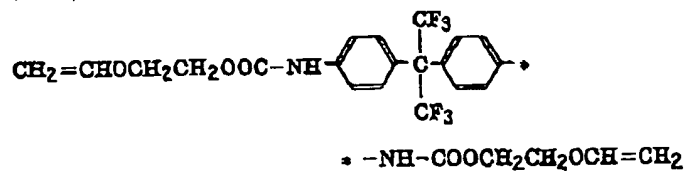
(IX-6)



(IX-7)



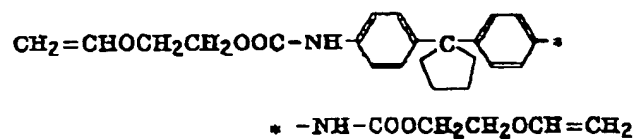
(IX-8)



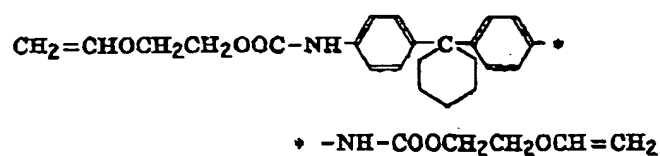
【0036】

【化20】

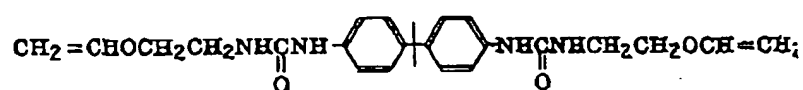
35
(IX-9)



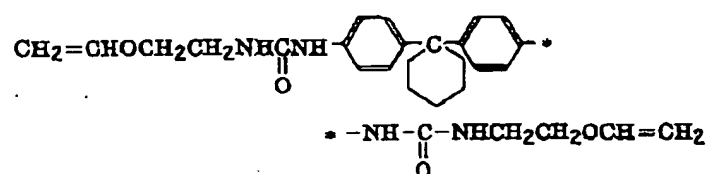
(IX-10)



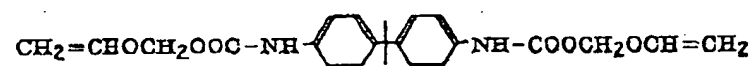
(IX-11)



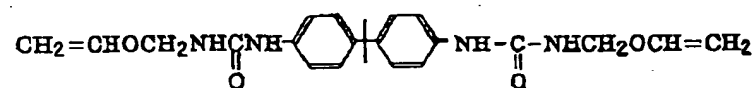
(IX-12)



(IX-13)



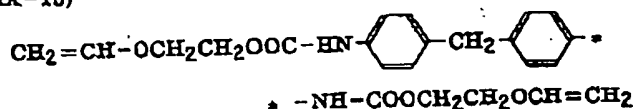
(IX-14)



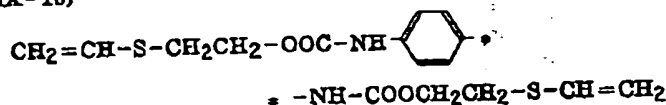
【0037】

【化21】

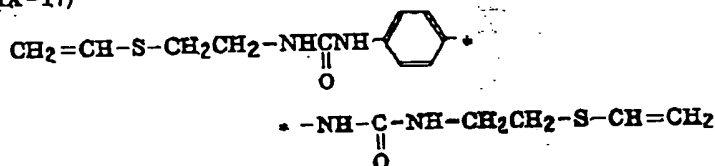
37
(IX-15)



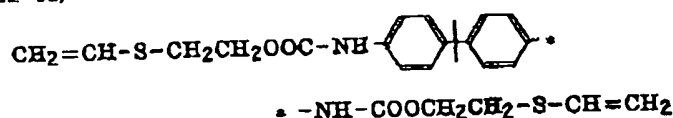
(IX-16)



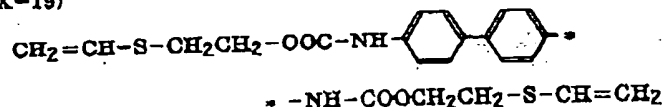
(IX-17)



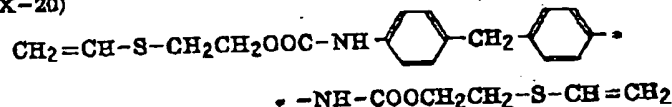
(IX-18)



(IX-19)



(IX-20)



【0038】以上述べてきたエノールエーテル基又はエノールチオエーテル基を少なくとも2個含有する化合物は単一で利用できるが、数種の混合物を使用してもよい。本発明の酸により加水分解可能な架橋構造を有する樹脂は、上記エノールエーテル化合物または上記エノールチオエーテル化合物と熱架橋可能な線状高分子化合物とを塗布溶剤に溶解、塗布し、乾燥中に熱を加えることにより得られるが、この場合、エノールエーテル化合物またはエノールチオエーテル化合物の添加量は、一般に感光性組成物の全固形分に対し、1~80重量%、好ましくは5~50重量%、より好ましくは10~30重量%である。

【0039】次にエノールエーテル化合物またはエノールチオエーテル化合物と熱的に反応し、3次元架橋樹脂を形成する酸基を有する線状高分子(イ)について説明する。本発明で使用する酸基を含む線状高分子(イ)は、エノールエーテル基またはエノールチオエーテル基を少なくとも2個有する化合物と熱的に架橋し、その架橋部が酸により効率よく分解するものであれば任意に選

択して用いることができる。

【0040】上記線状高分子は一般に線状高分子を得る公知の方法により合成できるが、例えば、酸基、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等を有するビニルモノマーとそれらと共重合可能な他のビニルモノマーを共重合することによって得ることができる。本発明において使用される酸基を含有するビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、p-ビニル安息香酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸、p-ビニル桂皮酸、マレイン酸モノメチルエーテル、マレイン酸モノエチルエーテル等が挙げられるが、これに限定されるものではない。上記モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、アクリロアミド、メタクリルアミド、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタク

リレート、ビニルベンゾエート、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、スチレン、酢酸ビニル、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルホスホニルメタクリルアミド、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、2-ヒドロキシエチルスチレン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、p-2-ヒドロキシエチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、3-メルカプトエチルアクリレート、2-メルカプトエチルメタクリレート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】酸基を含有するビニルモノマーと他の共重合可能なモノマーとは任意の組み合わせでかつ任意の数のモノマーを共重合させることができるが、酸基を含有するビニルモノマーと他の共重合可能なモノマーの比率としては重量%で、2~80:90~20の範囲が適当であり、好ましい範囲としては5~70:95~30、より好ましい範囲としては5~30:95~70である。又酸基を有する線状高分子(イ)は、酸基を有するジヒドロキシ化合物とジカルボン酸化合物との共縮合等により得ることができる。例えば3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸等の酸基を有するジヒドロキシ化合物と、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナートの2量体、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)等のジイソシアナート化合物を等当量で反応させることにより、カルボキシル基を含有する線状ポリウレタン樹脂が得られる。又更にカルボキシル基を有せず、イソシアナートと反応しない他の置換基を有しても良いジオール化合物を併用しても良い。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0042】又線状高分子(イ)は上記酸基を有するジオール、必要に応じて、上記他のジオールと、2官能のカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸等とを共縮合することにより得ることができる。酸基を有するジオールと他のモノマー単位との比率としては重量%で2から80:98~20の範囲が適当であり、好ましい範囲と

しては5~70:95~30、より好ましい範囲としては5~30:95~70である。本発明で使用される酸基を有する線状高分子(イ)として、フェノール性水酸基を含有する樹脂を挙げることができる。具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾールホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂、レゾール型のフェノール樹脂類、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、フェノール性水酸基を有するアクリル樹脂等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。これらの線状高分子の分子量は、1, 000~1, 000, 000、好ましくは1, 500~200, 000、より好ましくは2, 000~100, 000である。これらの内、好適に用いられる線状高分子としては、酸基を含有するモノマーとヒドロキシル基またはメルカプト基を含有するモノマーを一定の割合で含有した共重合体をあげることができる。共重合体中の酸基を含むモノマーの含有率が5~50重量%、好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~30重量%、ヒドロキシル基またはメルカプト基を含むモノマーの含有率が5~50重量%、好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~30重量%の線状高分子が特に好適に用いられる。本発明の線状高分子は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。感光性組成物中の線状高分子の添加量は、一般に感光性組成物の全固形分に対し、1~95重量%、好ましくは20~90重量%、より好ましくは30~80重量%の範囲である。

【0043】本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物、及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号、同Re27, 992号、特開平4-365049号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromor

ecules, 10 (6), 1307 (1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al. Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al. J. Polymer Sci., 10 Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al. Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al. Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同3, 902, 114号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号に記載のスルホニウム塩、

【0044】J. V. Crivello et al. Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al. Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al. J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al. Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、S. Hayase et al. J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al.

J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al. J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al. Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、【0045】D. H. R. Barton et al. J. Chem. Soc. 3571 (1965)、P. M. Collins et al. J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al. Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al. J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al. J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al. Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al. Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al. J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al. Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号に記載の α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al. Polymer Preprints Japan, 38 (8)、G. Berner et al. J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijs et al. Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo, H. Adachi et al. Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同199, 672号、同044, 115号、同0101, 122号、米国特許第4, 618, 564号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号に記載のイミノスルフォネート等に代表される、光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

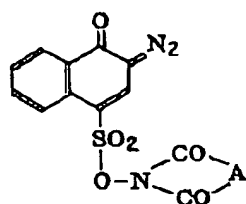
【0046】またこれらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物

物、例えば、M. E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al., J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3,914,407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-1460387、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号に記載の化合物を用いることができる。

【0047】更に、V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。その中で、特に好適に使用される活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記一般式(IV)で表されるO-ナフトキノンジアジド化合物をあげることができる。

【0048】

【化22】



(IV)

【0049】式中、Aは2価の置換もしくは未置換の脂肪族残基、2価の置換もしくは未置換の芳香族基を挙げることができる。一般式(IV)において、Aの2価の脂肪族残基としては直鎖、分岐および/または環状のものであり、飽和結合および/または不飽和結合を有し、好ましくは炭素原子数が2~20のものである。例えば、エチレン基、トリエチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1-エチル-1-メチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、テトラメチルエチレン基、ドデシルエチレン基、オクタデシルエチレン基、2-メチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、1,1-ジメチルトリメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、2-エチル-

2-メチルトリメチレン基、1-エチル-3-メチルトリメチレン基、1,2-シクロブチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,2,2-トリメチル-1,3-シクロペンチレン基、2,3-ノルボルニレン基、ビニレン基、メチルビニレン基、1,1-ジメチルビニレン基、メチレンエチレン基、ノネニルエチレン基、ドデシニルエチレン基、オクタドセニルエチレン基、1-シクロヘキセン-1,2-イレン基、4-シクロヘキセン-1,2-イレン基、5-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-イレン基、4,5,6-トリメチル-4-シクロヘキセン-1,2-イレン基、5-ノルボルネン-2,3-イレン基、ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2,3-イレン基などが含まれる。

【0050】また、Aの2価の置換脂肪族残基は、上記の如き2価の脂肪族残基に例えばフェニル基などのアリール基が置換したもの、酸素原子により構造中にエーテル結合を形成させたもの、あるいはクロロ基などのハロゲン基が置換したものなどが含まれる。例えば、1-メチル-1-フェニルエチレン基、1-ベンジル-1-メチルエチレン基、1-フェニルエチレン基、1,1-ジフェニルエチレン基、1-フェニルトリメチレン基、2-フェニルトリメチレン基、1-エチル-1-フェニルトリメチレン基、フェニルビニレン基、3,6-オキソ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリル基、1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-2,3-イレン基などが挙げられる。Aの2価の芳香族残基としては、アリーレン基および複素芳香族残基を含み、好ましくは単環あるいは2環のものであり、例えば、O-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、2,3-ピリジイル基、2,3-ピラジンジイル基、2,3-ベンゾ[b]チオフェンジイル基などが含まれる。

【0051】また、Aの2価の置換芳香族残基は、上記の如き2価の芳香族残基に、例えばメチル基などの低級アルキル基が置換したもの、クロロ基、プロモ基などのハロゲン基が置換したもの、あるいはニトロ基、アセトアミノ基などが置換したものが含まれ、例えば3-メチル-1,2-フェニレン基、4-メチル-1,2-フェニレン基、3-クロロ-1,2-フェニレン基、4-クロロ-1,2-フェニレン基、3-プロモ-1,2-フェニレン基、3,6-ジクロロ-1,2-フェニレン基、3,6-ジプロモ-1,2-フェニレン基、3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-フェニレン基、3,4,5,6-テトラプロモ-1,2-フェニレン基、3-ニトロ-1,2-フェニレン基、3-アセトアミノ-1,2-フェニレン基、4-クロロ-1,8-ナフチレン基、4-プロモ-1,8-ナフチレン基、4-プロモ-5-クロロ-1,8-ナフチレン基、4-ニトロ-1,8-ナフチレン基、5-メチル-2,3-ベンゾ[b]チ

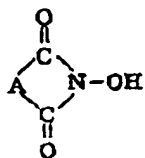
45

オフエンジイル基、5-クロロ-2,3-ベンゾ〔b〕チオフエンジイル基、1-エチル-2,3-インドールジイル基などが挙げられる。本発明で用いられる前記の一般式(IV)で表されるO-ナフトキノンジアジド化合物は、G. F. Jaubert著、Bericht e der Deutschen Chemische n Gesellschaft. 28. 360~364 (1895)に記載の方法、D. E. Amesら著、J ournal of the chemical Soc iety. 3518~3521 (1955)に記載の方 10 法、M. A. Stolbergら著、Journal of the chemical Society. 7 9. 2615~2617 (1957)記載の方法、L. Bauerら著、Journal of Organi c chemistry. 24. 1293~1296 (1959)記載の方法、あるいはL. M. Werbe lら著、Journal of Medical che mistry. 10. 32~36 (1967)記載の方 法などに従い合成される一般式(XII)

【0052】

20

【化23】



(XII)

(ここで、Aは一般式(IV)の場合と同義)

【0053】で表される化合物と1,2-ナフトキノ ン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドとを脱塩化水 素剤共存下、脱塩化水素縮合反応させることにより合成 30 することができる。本反応は、脱塩化水素剤共存下であ れば、水溶液、有機溶剤中いずれでも進行する。水溶 媒中の場合、脱塩化水素剤としては水酸化リチウム、水 酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭 酸カリウム等が好適である。有機溶媒中にて反応を行う 場合、有機溶剤としてはOH基を有しない、例えばジエ チルエーテル、ジイソプロピルエーテル、アセトン、ジ クロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒド ロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、ベンゼン、トルエ ン、アセトニトリル等が好適であり、脱塩化水素剤とし 40 ては、ピリジン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、 N,N-ジメチルアニリン等が好ましい。反応は一般式 (XII)の化合物1当量に対して1,2-ナフトキノ ン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド1~1.5 当量、脱塩化水素剤1~1.5当量用いるのが好まし く、反応温度は-10℃~40℃が好ましい。次に本発 明に用いられるO-ナフトキノンジアジド化合物を例示 するが、これに限定されるものではない。

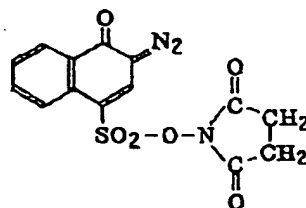
【0054】

【化24】

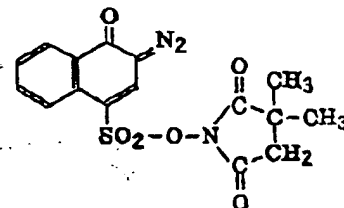
50

46

(IV-1)



(IV-2)

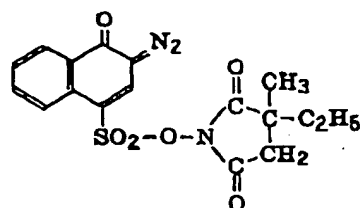


【0055】

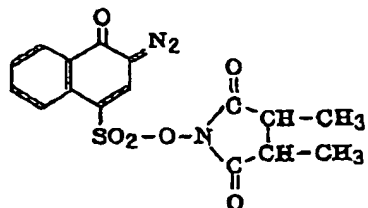
【化25】

47

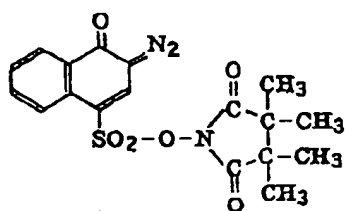
(IV-3)



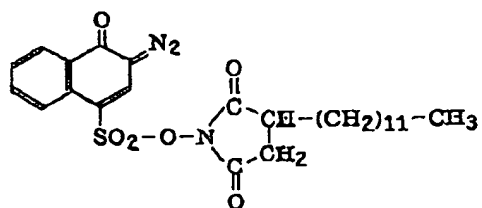
(IV-4)



(IV-5)



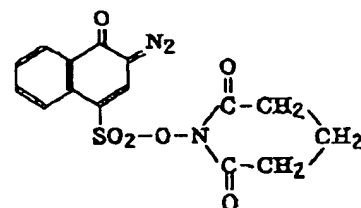
(IV-6)



【0056】
【化26】

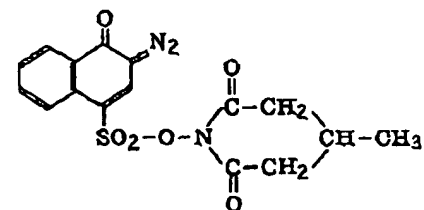
48

(IV-7)



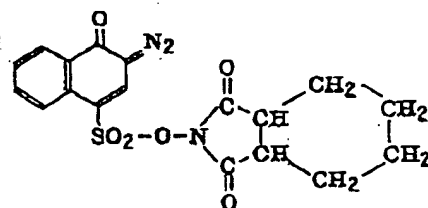
(IV-8)

10



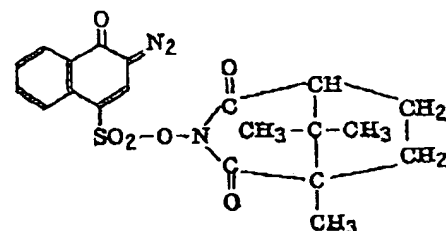
(IV-9)

20



(IV-10)

30



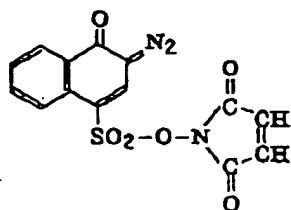
【0057】
【化27】

(26)

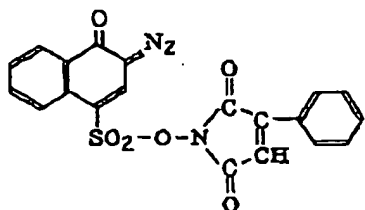
特開平 8 - 6 2 8 4 4

49

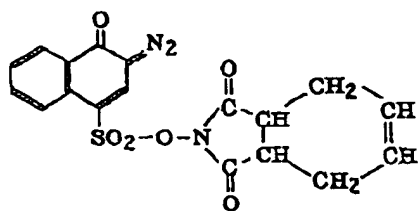
(IV-11)



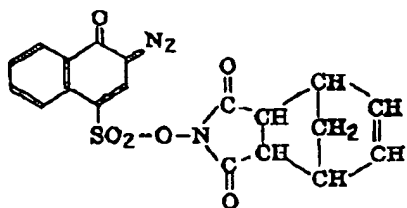
(IV-12)



(IV-13)



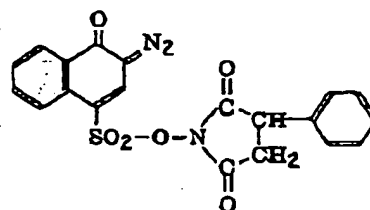
(IV-14)



【0058】
【化28】

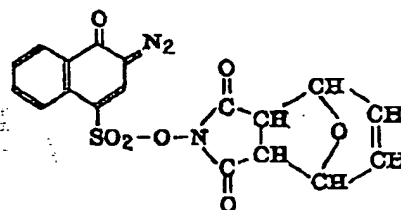
50

(IV-15)



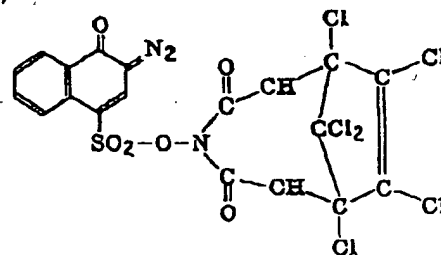
(IV-16)

10



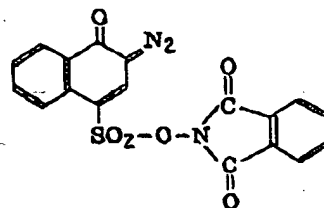
(IV-17)

20



(IV-18)

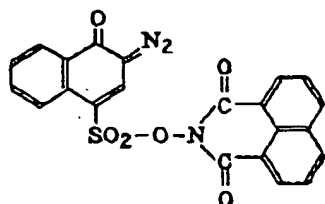
30



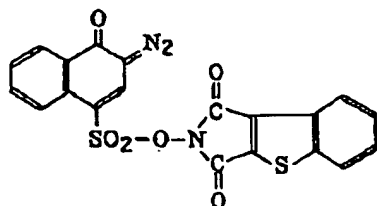
【0059】
【化29】

51

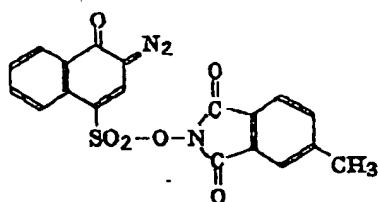
(IV-19)



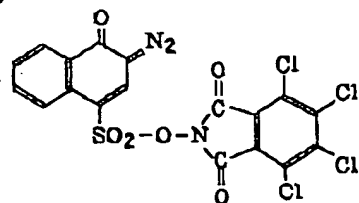
(IV-20)



(IV-21)



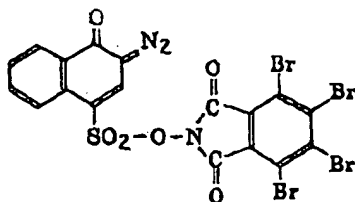
(IV-22)



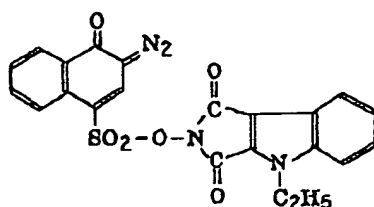
【0060】

【化30】

(IV-23)



(IV-24)



52

【0061】上記一般式 (IV) で示される化合物は、約250nmから500nmの範囲内に含まれる活性光線により、非常に効率よくスルホン酸を生成する。これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全固形分を基準として通常0.001~40重量%の範囲であり、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.2~10重量%の範囲である。

【0062】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、前記酸を発生する化合物の光酸発生効率を増大させる化合物(増感剤)、染料、顔料、可塑剤、更にポジ型感光性組成物のアルカリ水溶液への溶解性を調整する目的で公知の種々の化合物を添加することができる。増感剤としては、ピレン、ペリレン等の電子供与性化合物、あるいはメロシアニン色素、シアニン色素等を使用できるがこれらに限定されるものではない。これらの増感剤と前記成分(b)との割合は、好ましくはモル比で0.01/1~20/1、重量比で0.1/1~5/1の範囲である。また、本発明のポジ型感光性組成物には着色剤として染料を用いることができるが、好適な染料としては油溶性染料又は塩基性染料がある。具体的には、例えばオイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエンタル化学工業(株)製)、クリスタルバイオレット(CI 42555)、メチルバイオレット(CI 42535)、ローダミンB(CI 45170B)、マラカイトグリーン(CI 42000)、メチレンブルー(CI 52015)などを挙げることができる。これらの染料は、感光性組成物の全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。また、本発明のポジ型感光性組成物のアルカリ水溶液への溶解性を調整する化合物としては、環状酸無水物、その他のフィラーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているような無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシーテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を好ましくは感光性組成物の全固形分に対し1~15重量%、好ましくは2~15重量%、より好ましくは3~10重量%含有させることによって感度を最大3倍程度まで高めることができる。更に露光部と未露光部との溶解性の差を出す目的で、例えば特開昭62-27829号、特開昭63-250642号、特開昭63-139343号、特開平4-63846号、特開平4-70021号、特開平4-67677号、特開昭

60-191372号、特開昭63-139343号、特開昭48-39003号、特開昭51-120714号、特開昭53-133429号、特開昭55-126236号、特開平1-106038号、特開昭64-57258号に記載の酸により加水分解され、アルカリ可溶性となる化合物を使用することができる。

【0063】本発明のポジ型感光性組成物は、平版印刷版用の材料として使用する場合には上記各成分を溶解する溶剤に溶かして、支持体上に塗布する。また、半導体等のレジスト材料用としては、溶媒に溶解したままで使用する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、酢酸エチル、ジオキサンなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。溶媒中の上記成分（添加物を含む全固形分）の濃度は、好ましくは2~50重量%、好ましくは3~30重量%、より好ましくは5~20重量%である。また、塗布して使用する場合、塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についていえば一般的に固形分として0.5~3.0g/m²、好ましくは0.8~2.5g/m²、より好ましくは1.0~2.0g/m²であり、またフォトレジストについていえば一般的に固形分として0.1~3.0g/m²が好ましく、より好ましくは0.2~2.0g/m²、更に好ましくは0.3~1.5g/m²である。塗布量が少なくなるにつれて、感光性は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0064】本発明のポジ型感光性組成物を用いて平版印刷版を製造する場合、その支持体としては、例えば、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などのような金属板、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に若しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフ

タレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。アルミニウム板の表面をワイヤブラシングレイニング、研磨粒子のスラリーを注ぎながらナイロンブラシ粗面化するブラシングレイニング、ボールグレイニング、液体ホーニングによるグレイニング、バフグレイニング等の機械的方法、HFやAlCl₃、HClをエッチャントとするケミカルグレイニング、硝酸又は塩酸を電解液とする電解グレイニングやこれらの粗面化法を複合させて行った複合グレイニングによって表面を砂目立てした後、必要に応じて酸又はアルカリによりエッチング処理し、引き続き硫酸、リン酸、クロム酸、スルファミン酸又はこれらの混酸中で直流又は交流電源にて陽極酸化を行い、アルミニウム表面に強固な不動態皮膜を設けたものが好ましい。また、砂目立て処理、陽極酸化後、封孔処理を施したものが好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。

【0065】このような不動態皮膜自体でアルミニウム表面は親水化されるが、更に必要に応じて米国特許第2,714,066号明細書や米国特許第3,181,461号明細書に記載されている珪酸塩処理（珪酸ナトリウム、珪酸カリウム）、米国特許第2,946,638号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3,201,247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許1,108,559号明細書に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1,091,443号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1,134,093号明細書や英国特許第1,230,447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3,307,951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-16291号の各公報に記載されている親水性有機高分子化合物と2価の金属イオンとの錯体による下塗処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗によって親水化処理を行ったものは特に好ましい。その他の親水化処理方法としては、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているシリケート電着を挙げることができる。

【0066】本発明のポジ型感光性組成物は公知の塗布技術により上記の支持体上に塗布される。上記の塗布技術の例としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法及びスプレー塗布法等を挙げることができる。上記のようにして塗布されたポジ型感光性組成物の層は、40~150℃で30秒~10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて乾燥される。成分(a)と成分(b)との架橋は、感光性組成物

の塗布、乾燥時に熱をかける方法又は塗布乾燥機に熱をかける方法等が挙げられる。加熱は、好ましくは80℃～150℃、更に好ましくは80℃～130℃で、5秒～20分間、好ましくは、20秒～5分間行う。本発明のポジ型感光性組成物をフォトレジストとして使用する場合には銅板又は銅メッキ板、シリコン板、ステンレス板、ガラス板等の種々の材質の基板を支持体として用いることができる。

【0067】本発明のポジ型感光性組成物を含む感光性平版印刷版又はフォトレジスト等は、通常、像露光、現像工程を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠紫外線などがある。フォトレジスト用の光源としては、g線、i線、Deep-UV光が好ましく使用される。また、高密度エネルギービーム（レーザービーム又は電子線）による走査露光も本発明に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザーなどが挙げられる。本発明のポジ型感光性組成物の現像に用いる現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、

感光液処方〔A〕

表1の線状高分子

2.0g

表1のエノールエーテル基又は

エノールチオエーテル基含有の化合物

0.4g

表1の光酸発生剤

0.1g

ジオキサン

50.0g

メタノール

15.5g

【0069】乾燥時の熱による感光層の架橋を確認するため、得られた感光性平版印刷版を表2に示す溶媒に5分間浸漬し、水洗したあと塗膜の溶解状態を観察した。その結果を表2に示す。Aは不溶、Bは一部溶解（膜減り）、Cは溶解を表す。表2の結果、本発明の線状高分子とエノールエーテル基又はエノールチオエーテル基含有化合物を含有する実施例1～20と比較例1及び4～5は、現像液原液、メチルエチルケトン、ジオキサン、トルエンに不溶であり、十分架橋されていることがわかる。このことからインクや溶剤等の耐性が良好であることがわかる。これに対して、本発明の線状高分子を含有していない比較例3と、エノールエーテル基またはエノールチオエーテル基含有化合物を含有していない比較例2は、十分な架橋がされておらず、インクや溶剤等の耐性が不十分であることがわかる。

ンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤や、テトラアルキルアンモニウムハイドライドなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。

【0068】

【実施例】以下、本発明の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例1～20及び比較例1～5厚さ0.24mmの1Sアルミニウム板を80℃に保った第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後、アルミン酸ナトリウムで約10分間エッチングして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行った。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm²において2分間陽極酸化を行った。表1に示される化合物を用いて、下記処方のとおり2.5種類の感光液〔A〕-1～〔A〕-20、

〔A'〕-1～〔A'〕-5を調製した。この感光液を陽極酸化したアルミニウム板上に塗布し、100℃で10分間乾燥して各々の感光性平版印刷版を作成した。このときの塗布量は全て乾燥重量で1.7g/m²になるように調整した。

※【0070】次に、得られた感光性平版印刷版の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、2KWの高圧水銀灯で50cmの距離から20秒露光を行った。露光した感光性平版印刷版を120℃で5分加熱した後、以下の組成の現像液原液（Y）の2倍希釈水溶液で25℃において60秒間浸漬し現像したところ、本発明の感光性組成物はすべて鮮明なポジ画像が得られた。結果を表3に示す。

【0071】（Y）：

水	80g
トリエタノールアミン	3g
ト-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	8g
ベンジルアルコール	9g

【0072】

表1

感光液

線状高分子

ビニルエー

光酸発生剤

テル化合物

実施例 1	[A] -1	P-1	VII-11	化合物A
2	[A] -2	P-2	VII-11	化合物A
3	[A] -3	P-3	VII-11	化合物A
4	[A] -4	P-4	VII-11	化合物A
5	[A] -5	P-5	VII-11	化合物A
6	[A] -6	P-6	VII-11	化合物A
7	[A] -7	P-2	VII-1	化合物A
8	[A] -8	P-2	VII-12	化合物A
9	[A] -9	P-2	VII-22	化合物A
10	[A] -10	P-2	VII-24	化合物A
11	[A] -11	P-2	VII-47	化合物A
12	[A] -12	P-2	IX-1	化合物A
13	[A] -13	P-2	IX-7	化合物A
14	[A] -14	P-3	IX-47	化合物A
15	[A] -15	P-2	VII-11	IV-1
16	[A] -16	P-2	VII-11	IV-10
17	[A] -17	P-2	VII-11	IV-14
18	[A] -18	P-2	VII-11	IV-16
19	[A] -19	P-2	VII-11	IV-18
20	[A] -20	P-2	VII-11	IV-23
比較例 1	[A'] -1	P-2	VII-11	なし
2	[A'] -2	P-2	なし	化合物A
3	[A'] -3	P'-1	VII-11	化合物A
4	[A'] -4	P-2	VII-11	化合物B
5	[A'] -5	P-2	VII-11	化合物C

P-1: メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル=20/55/25 (重量%)、分子量Mw= 30 4. 3万

P-2: メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート=20/60/20 (重量%)、分子量Mw=3. 7万

P-3: メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/2-メルカプトエチルメタクリレート=20/60/20 (重量%)、分子量Mw=2. 0万

P-4: ビニル安息香酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル=20/60/20 (重量%)、分子量Mw=3. 7万

P-5: p-ヒドロキシスチレン/ビニルトルエン=50/50 (重量%)、分子量Mw=3. 2万

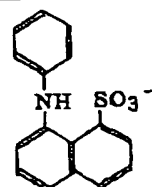
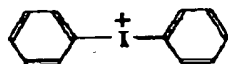
P-6: 式aのポリマー、分子量Mw=3. 0万

P'-1: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート=20/80 (wt%)、分子量Mw=4. 3万

化合物A:

【0073】

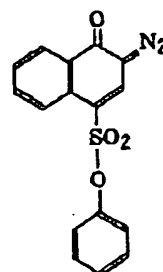
【化31】



【0074】化合物B:

【0075】

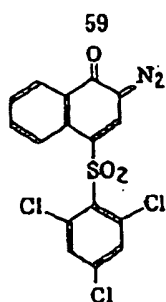
【化32】



【0076】化合物C:

【0077】

【化33】

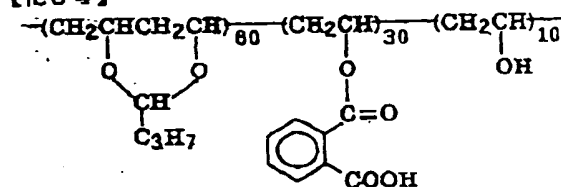


【0078】式aのポリマー
【0079】

(31)

特開平8-62844

【化34】



【0080】

【表2】

10
表2

乾燥塗膜の溶解性

現像液原液

Y/水 (1/2) メチルエチルケトン ジオキサン トルエン

実施例	Y/水 (1/2)	メチルエチルケトン	ジオキサン	トルエン
1	A	A	A	A
2	A	A	A	A
3	A	A	A	A
4	A	A	A	A
5	A	A	A	A
6	A	A	A	A
7	A	A	A	A
8	A	A	A	A
9	A	A	A	A
10	A	A	A	A
11	A	A	A	A
12	A	A	A	A
13	A	A	A	A
14	A	A	A	A
15	A	A	A	A
16	A	A	A	A
17	A	A	A	A
18	A	A	A	A
19	A	A	A	A
20	A	A	A	A
比較例 1	A	A	A	A
2	C	C	C	C
3	A	C	C	B
4	A	A	A	A
5	A	A	A	A

【0081】

* * 【表3】

表3

画像性能

グレースケールの段数

実施例	画像性能	グレースケールの段数
1	鮮明なポジ画像	10
2	鮮明なポジ画像	9
3	鮮明なポジ画像	10
4	鮮明なポジ画像	8
5	鮮明なポジ画像	5

61		62
6	鮮明なポジ画像	7
7	鮮明なポジ画像	8
8	鮮明なポジ画像	9
9	鮮明なポジ画像	6
10	鮮明なポジ画像	7
11	鮮明なポジ画像	5
12	鮮明なポジ画像	6
13	鮮明なポジ画像	8
14	鮮明なポジ画像	10
15	鮮明なポジ画像	10
16	鮮明なポジ画像	11
17	鮮明なポジ画像	12
18	鮮明なポジ画像	12
19	鮮明なポジ画像	13
20	鮮明なポジ画像	14
比較例1	露光部、未露光部とも不溶	
2	露光部、未露光部とも溶解	
3	露光部、未露光部とも腐減り (画像なし)	
4	露光部、未露光部とも不溶	
5	露光部、未露光部とも不溶	

【0082】実施例21~24

厚さ2mmのシリコンウェハー上に感光液〔A〕-1、〔A〕-4、〔A〕-6及び〔A〕-14をスピンナーで塗布し、120℃で2分間乾燥させ、乾燥時の膜厚が1g/m²になるように調整した。得られたレジストを波長436nmの単色光を用いた縮小投影露光装置（ステッパー）を用いて露光し、その後120℃で3分間加熱した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.4%水溶液で60秒現像することにより、レジストパターンを形成させた。その結果、すべてのサンプルにおいて0.7μmのライン及びスペースの良好なパターンが得られた。

【0083】実施例25

実施例1で得られた感光性平版印刷版を感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、2KWの高圧水銀灯で50cmの距離から20秒間露光を行った。露光した感光性平版印刷版を120℃で5分加熱した後、*

*Y-3C（商品名：富士写真フィルム（株）製の2倍希釈水溶液で25℃において、20秒、30秒、1分、2分、5分、10分と現像時間を変えて現像した。その結果、すべてにおいて良好なポジ画像が得られ、グレースケール段数はすべて13段であった。以上の結果により、本発明のポジ型感光性組成物は高感度であり、鮮明なポジ画像が得られること、現像ラチチュードが広いことがわかった。

【0084】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性組成物は、高い感光性を有し、かつ、広範囲の波長光の使用が可能である。更に本発明のポジ型感光性組成物は、露光部と未露光部との溶解性の差が大きく、現像ラチチュードが高い。更に本発明のポジ型感光性組成物は、画像部（未露光部）の皮膜性が高く、インク、溶剤等への耐性が高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/022

H01L 21/027

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所